



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 197 08 509 C 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 04 B 35/582

⑳ Aktenzeichen: 197 08 509.1-45
㉔ Anmeldetag: 3. 3. 97
㉚ Offenlegungstag: -
㉛ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 10. 9. 98

DE 197 08 509 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑦④ **Vertreter:**
Rauschenbach, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 01189
Dresden

⑦② **Erfinder:**
Schober, Reiner, Dr., 01219 Dresden, DE

⑤⑥ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:**

US 48 77 760
EP 2 91 441 A1

⑤④ **Kompositkeramik mit einer Gradientenstruktur und Verfahren zu deren Herstellung**

⑤⑦ Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Keramik und betrifft eine Kompositkeramik, wie sie z. B. für Verdampferschiffchen zum Einsatz kommen kann. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Kompositkeramik anzugeben, bei der TiN und BN in eine AlN-Matrix eingelagert ist, die durch Sintern verdichtet werden kann.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren, bei dem aus ≥ 15 Gew.-% TiB₂ und ≥ 20 Gew.-% AlN oder aus ≥ 15 Gew.-% TiB₂ und ≥ 20 Gew.-% AlN und ≤ 50 Gew.-% Al und jeweils 2-10 Gew.-% Sinterhilfsmittel ein Pulvergemisch hergestellt und dieses zu Formkörpern verarbeitet wird, und danach diese in einer stickstoffhaltigen Atmosphäre einer Wärmebehandlung in Stufen unterzogen werden.

Gelöst wird die Aufgabe weiterhin durch eine Kompositkeramik mit einer Gradientenstruktur, bei der im Randbereich eine stengelartige Gerüststruktur und zum Kern hin zunehmend äquiaxiale Körner vorliegen.

DE 197 08 509 C 1

Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Keramik und der Metallurgie und betrifft eine Kompositkeramik mit einer Gradientenstruktur und ein Verfahren zu deren Herstellung, wie sie z. B. für Verdampferschiffchen bei der Hochra-

5 tebeschichtung zum Einsatz kommen können.
 TiB_2 und TiN sind keramische Werkstoffe, die interessante Eigenschaften wie einen hohen Schmelzpunkt, hohe Härte, gute elektrische und Wärmeleitfähigkeit neben hoher chemischer Resistenz gegenüber metallischen Schmelzen und basischen Schlacken vereinen. BN ist chemisch resistent und verfügt über eine gute Thermoschockfestigkeit.

Problematisch ist das Sinterverhalten dieser Stoffe aufgrund eines geringen Diffusionskoeffizienten, das die Herstellung insbesondere dichter Werkstoffe nur durch uniaxiales Heißpressen ermöglicht. Aus diesem Grunde werden TiB_2 , TiN und BN in erster Linie als feuerfeste Füllstoffe mit keramischer oder metallischer Bindung eingesetzt. Bekannt sind Mischungen aus TiB_2 und BN, die heißgepreßt zu Bauteilen verarbeitet werden, da das Material noch gut spanend bearbeitbar ist. Der Nachteil dieser Werkstoffe ist die geringe mechanische Festigkeit und Erosionsbeständigkeit. Die Fertigungstechnologie ist teuer, da materialintensiv und von der realisierbaren Geometrie der Bauteile begrenzt.

15 Der Stand der Technik ist in dem Patent US 4,877,760 durch Verfahren beschrieben, die zur Herstellung von Verbundkeramiken aus 100 Gewichtsteilen AlN und 0, 1–10 Gewichtsteilen Boriden, Carbiden und Nitriden von Elementen der IV., V. und VI. Nebengruppe des PSE durch Sintern zwischen 1500°C und 2000°C in nichtoxidierender Atmosphäre, die B oder C enthält, führen.

Nach EP 0 291 441 A1 ist die Lanxide-Technologie bekannt, bei der ein poröser keramischer Körper durch eine Al-Legierung in Form einer Schmelze infiltriert wird, die dann in einer N_2 -haltigen Atmosphäre partiell in AlN überführt wird. Als poröse Keramik sind Al_2O_3 , SiC, ZrO_2 , TiB_2 , AlN, C und C-Fasern angegeben.

Es ist bekannt, daß ein Werkstoff auf der Basis von AlN und BN mit einem Gehalt an BN > 10 wt.-% mittels Heißpressens hergestellt werden kann. Die erreichbare Porosität liegt bei < 10%.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Kompositkeramik mit einer Gradientenstruktur und ein Verfahren zu deren Herstellung anzugeben, bei der TiN und BN in eine AlN-Matrix eingelagert ist, die durch Sintern verdichtet werden kann.

Die Aufgabe wird gelöst durch den in den Ansprüchen 1 und 9 angegebenen Gegenstand. Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird es erstmals möglich, eine Kompositkeramik herzustellen, bei der TiN und BN in situ zum Verdichtungsprozeß gebildet werden und in einer AlN-Matrix eingelagert sind, die durch druckloses Sintern zu einem porenarmen Werkstoff verdichtet werden kann. Durch den erfindungsgemäßen Sinterprozeß wird eine Gradientenstruktur erzeugt, die die Ursache für die gegenüber dem nach dem Stand der Technik hergestellten Werkstoffen verbesserte Korrosions- und Thermoschockfestigkeit ist.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die erfindungsgemäßen Kompositkeramiken aus AlN, TiN und BN nicht aus einer Pulvermischung dieser Komponenten durch Sintern hergestellt, sondern aus einem Pulvergemisch aus AlN und TiB_2 oder aus AlN, Al und TiB_2 , jeweils mit einem Zusatz von Sinterhilfsmitteln. Dieses Pulvergemisch wird durch eine thermische Behandlung in stickstoffhaltiger Atmosphäre infolge eines Reaktionssinterprozesses verdichtet. Bei diesem Reaktionssinterprozeß reagiert TiB_2 mit dem Stickstoff in situ und es entstehen TiN und BN, die fein verteilt in der AlN-Matrix vorliegen.

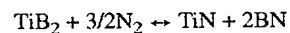
40 Im Verlauf des Sinterprozesses wird das Ausgangsgefüge zu einer gradierten Struktur umgewandelt, da im Randbereich der aus der Pulvermischung entstandenen Kompositkeramik ein stengelartiges Gefüge vorherrscht und im Inneren vorwiegend äquiaxiale Körner vorliegen.

Das Reaktionssintern erfolgt im Temperaturbereich zwischen 1400°C und 1800°C unter stickstoffhaltiger Atmosphäre, bei einem Gesamtatmosphärendruck von $\leq 0,2$ MPa, vorteilhafterweise um 0,1 MPa, bis $\leq 1800^\circ\text{C}$. Durch Erhöhung des Stickstoffpartialdruckes auf ≥ 2 MPa bei $\geq 1800^\circ\text{C}$ und einer Haltezeit von ≥ 2 Stunden wird das Dichtensintern der Formkörper unterstützt. Während des Reaktionssinterns ist eine Aufheizgeschwindigkeit von mindestens 20 K/min einzuhalten. Vorteilhafterweise wird eine höhere Aufheizgeschwindigkeit gewählt. Nach Ablauf der Haltezeit wird der Formkörper mit einer Abkühlgeschwindigkeit von ≥ 20 K/min bis auf eine Temperatur von mindestens 1000°C abgekühlt. Dieses schnelle Herunterfahren der Temperatur ist notwendig, um die ablaufenden Reaktionen im Sinterkörper zu unterbrechen. Unterhalb von 1000°C finden keine derartigen Reaktionen mehr statt.

50 Im Falle des Einsatzes von Al im Ausgangspulvergemisch ist vor dem Reaktionssinterprozeß ein Nitridierungsprozeß notwendig. Dieser Nitridierungsprozeß findet bei einer Wärmebehandlung bis 1400°C in einer Stickstoffatmosphäre statt und kann in einem externen Prozeß oder auch unmittelbar vor dem Reaktionssinterprozeß durchgeführt werden. Bei diesem Nitridierungsprozeß wird das im Formkörper enthaltene Al möglichst vollständig in AlN überführt, so daß für den Reaktionssinterprozeß unabhängig vom Ausgangspulvergemisch in beiden Fällen im wesentlichen AlN und TiB_2 als Ausgangsstoffe vorliegen.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Zusatz von Sinterhilfsmitteln notwendig. Vorteilhafterweise werden CaO oder Y_2O_3 verwendet. Im System $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ liegt der eutektische Punkt bei 1360°C. Im System $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ tritt die schmelzflüssige Phase erst bei Temperaturen von 1760°C auf. AlN ist mit einer Oxidschicht belegt, die mit den Sinterhilfsmitteln die Glasphase beim Sintern bildet.

60 Das Reaktionssintern ist in stickstoffhaltiger Atmosphäre von einer Masse- und Volumenzunahme begleitet, die darauf zurückzuführen ist, daß TiB_2 in TiN und BN entsprechend der Gleichung



65 überführt wird. Beide Phasen liegen feindispers verteilt im Gefüge vor.

Die Einlagerung von BN bewirkt eine Verringerung des Elastizitätsmoduls und auch des Ausdehnungskoeffizienten der Kompositkeramik. TiB_2 und TiN machen die Kompositkeramik elektrisch leitfähig.

DE 197 08 509 C 1

Bei Korrosionsversuchen in einer Al-Schmelze unter Bedingungen von 1000°C bis 1600°C (Verdampfung von Aluminium, Hochratebeschichtung) erweisen sich die erfindungsgemäß hergestellten Kompositkeramiken als hervorragend korrosions- und thermoschockbeständig.

An der Grenzfläche Kompositkeramik/Al-Schmelze war nach erfolgter Prüfung weder eine Penetration noch ein korrosiver Angriff des Werkstoffs erkennbar.

Die beim verfahrensbedingten schnellen Aufheizen und Abkühlen der Aluminiumschmelze auftretenden thermischen Spannungen führten zu keinen erkennbaren Schäden. Die berechneten Werte für den Thermoschockparameter R

$$R = \frac{\sigma (1-\nu)}{\alpha E}$$

sind in Tabelle 1 angegeben. Sie liegen mit Werten zwischen 300 und 500 K deutlich über den Werten, die für monolithisches AlN berechnet werden.

Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Dabei zeigt **Bild 1** eine erfindungsgemäße gesinterte Kompositkeramik aus AlN/TiN/BN mit stengelartiger Gerüststruktur im Randbereich und äquiauxialen Körnern im Kernbereich.

Beispiel 1

Aus 44,9 Gew.-% TiB₂-Pulver und 53,0 Gew.-% AlN-Pulver wird unter Zugabe von 2,1 Gew.-% CaO als Sinterhilfsmittel eine Mischung hergestellt. Aus dieser Mischung wird durch Pressen mit einem Druck von 200 MPa ein Formkörper hergestellt. Dieser Formkörper wird einer Wärmebehandlung unterzogen. Die Bedingungen der Wärmebehandlung sind folgende:

- Aufheizen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/min und unter einem Gesamtdruck von 0,1 MPa in stickstoffhaltiger Atmosphäre bis auf eine Temperatur von 1800°C,
- Erhöhung des Stickstoffdrucks auf 5 MPa in 10 min und anschließender Haltezeit von 2 h bei diesem Druck und dieser Temperatur.

Nach dem Abkühlen mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 20 K/min bis auf eine Temperatur von 1000°C weist der Sinterkörper die in Tabelle 1 angegebenen Eigenschaften auf.

Die Struktur der entstandenen Kompositkeramik ist im Schlifffbild 1 dargestellt.

Es weist im Randbereich eine stengelartige Gerüststruktur auf, die im wesentlichen durch AlN gebildet ist, und in die das TiN und BN im wesentlichen feindispers eingelagert sind. Zum Kern des Sinterkörpers hin nimmt der Anteil an äquiauxialen Körnern zu.

Beispiel 2

Aus 41,6 Gew.-% TiB₂-Pulver und 49,1 Gew.-% AlN-Pulver wird unter Zugabe von 9,3 Gew.-% Y₂O₃ als Sinterhilfsmittel eine Mischung hergestellt. Aus dieser Mischung wird durch Pressen mit einem Druck von 200 MPa ein Formkörper hergestellt. Dieser Formkörper wird einer Wärmebehandlung entsprechend Beispiel 1 unterzogen.

Die erreichten Werte sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3

Aus 49,3 Gew.-% TiB₂-Pulver, 29,0 Gew.-% AlN-Pulver und 19,3 Gew.-% Al-Pulver wird unter Zugabe von 2,4 Gew.-% CaO als Sinterhilfsmittel eine Mischung hergestellt. Aus dieser Mischung wird durch Pressen mit einem Druck von 200 MPa ein Formkörper hergestellt. Dieser Formkörper wird bis 1400°C einer Nitridierung in einer N₂-Atmosphäre unterzogen, bei der das in dem Formkörper enthaltene Al vollständig in AlN überführt wird. Anschließend erfolgt die weitere Wärmebehandlung entsprechend Beispiel 1.

Die erreichten Werte sind in Tabelle 1 angeführt.

Die Struktur besteht nach diesem Beispiel aus einer AlN-Matrix, in die TiB₂, TiN und BN feindispers eingelagert sind. Der Umsetzungsgrad des TiB₂ zu TiN und BN ist unter diesen Bedingungen im Randbereich des Formkörpers größer als im Kern.

Tabelle 1

Werkstoffkenngröße			
	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Rohdichte in gcm^{-3}	3,1	3,06	3,0
Porosität _{off} in %	< 5	< 10	< 5
Biegebruchfestigkeit in MPa (4-Punkt)	300	180	350
E-Modul in GPa	170	150	180
Wärmeleitfähigkeit in W/mK	13	-	30
Wärmeausdehnungs- koeffizient (20-1000°C) in 10^{-6} K^{-1}	3,5	4,1	5,2
spezifischer elektrischer Widerstand in Ωcm	0,8	-	-
Thermoschockparameter R	365	210	520
Phasengehalt (krist) in Vol.-%			
TiB ₂	-	-	20
AlN	44	44	55
TiN	20	20	10
BN	36	36	15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Kompositkeramik mit einer Gradientenstruktur, bei dem aus ≥ 15 Gew.-% TiB₂, ≥ 20 Gew.-% AlN und 0-50 Gew.-% Al ein Pulvergemisch hergestellt wird, dem 2-10 Gew.-% Sinterhilfsmittel zugegeben werden, danach aus diesem Pulvergemisch ein Formkörper hergestellt wird, und daß anschließend dieser Formkörper im Falle des Zusatzes von Al im Pulvergemisch zuerst in einer Stickstoff-Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 1400°C nitridiert wird, und im übrigen in einer stickstoffhaltigen Atmosphäre mit einem Stickstoffpartialdruck von $\leq 0,2$ MPa bis auf eine Temperatur von $\geq 1800^\circ\text{C}$ mit einer Aufheizgeschwindigkeit von ≥ 20 K/min aufgeheizt wird, dann bei $\geq 1800^\circ\text{C}$ ≥ 2 Stunden bei einem Stickstoffpartialdruck von ≥ 2 MPa gehalten und anschließend mit einer Abkühlgeschwindigkeit von ≥ 20 K/min bis mindestens auf eine Temperatur von 1000°C abgekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Sinterhilfsmittel oxidische Zusätze eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem als oxidische Zusätze CaO und/oder Y₂O₃ eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem 2-5 Gew.-% Sinterhilfsmittel eingesetzt werden.

DE 197 08 509 C 1

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein Stickstoffpartialdruck im Temperaturbereich von 1400°C bis 1800°C von $\geq 0,1$ MPa bis $\leq 0,2$ MPa eingestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein Stickstoffpartialdruck im Temperaturbereich von $\geq 1800^\circ\text{C}$ von ≤ 5 MPa eingestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine Aufheizgeschwindigkeit bis ≤ 50 K/min eingestellt wird. 5
8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine Abkühlgeschwindigkeit in stickstoffhaltiger Atmosphäre bis ≤ 30 K/min eingestellt wird.
9. Kompositkeramik mit Gradientenstruktur, bei der im Randbereich des Sinterkörpers eine stengelartige Gerüststruktur, aus AlN bestehend, in die TiN und BN feindispers eingelagert sind, vorhanden ist und in Richtung Kern des Sinterkörpers hin der Anteil an äquiaxialen Körnern zunimmt, wobei der Kern des Sinterkörpers aus äquiaxialen Körnern besteht. 10

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

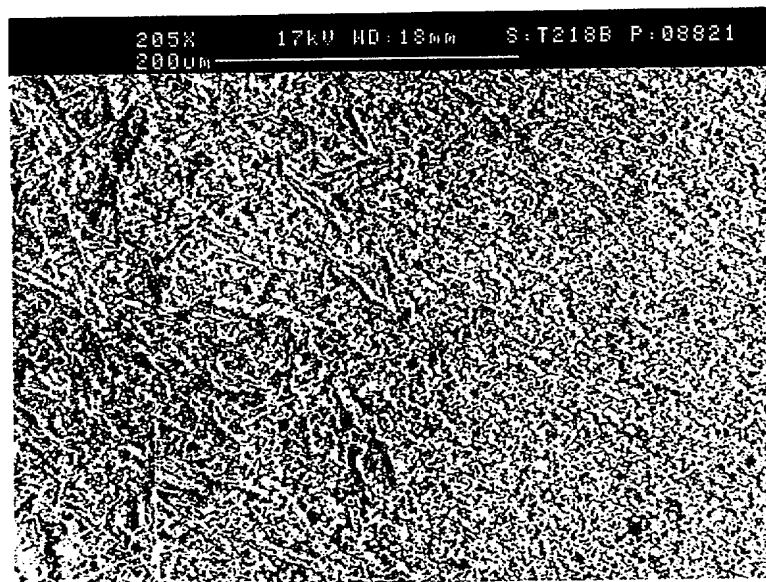


Abbildung 1

DERWENT-ACC-NO: 1998-458015

DERWENT-WEEK: 199840

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Graded structure aluminium nitride-based composite
ceramic produced by pressure-less reaction sintering

INVENTOR: SCHOBER R

PATENT-ASSIGNEE: FRAUNHOFER GES FOERDERUNG
ANGEWANDTEN[FRAU]

PRIORITY-DATA: 1997DE-1008509 (March 3, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
DE 19708509 C1	September 10, 1998	DE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 19708509C1	N/A	1997DE-1008509	March 3, 1997

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPS	C04B35/582 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19708509 C1

BASIC-ABSTRACT:

Production of a graded structure composite ceramic involves (a) pressing a powder mixture of ? 15 wt.% TiB₂, ? 20 wt.% AlN and 0-50 wt.% Al, containing 2-10 wt.% added sintering aid; (b) nitriding at up to 1400°C in a nitrogen atmosphere, if Al is present; and (c) heat treating by heating at ? 20 K/min to ? 1800°C in an atmosphere having a nitrogen partial pressure of ? 0.2 MPa, holding for ? 2 h at a nitrogen partial pressure of ? 2 MPa and then cooling at ? 20 K/min to 1000°C or below.

Also claimed is a sintered graded structure composite ceramic which has a columnar AlN case region, incorporating finely dispersed TiN and BN, and has an equiaxial grain content increasing towards a core of equiaxial grains.

USE - E.g. for evaporation boats used in high rate coating.

ADVANTAGE - The composite ceramic consists of an AlN matrix incorporating TiN and BN formed in-situ during densification, the ceramic being densified by pressure-less reaction sintering to low porosity and having a graded structure providing improved corrosion and thermal shock resistance.

TITLE-TERMS: GRADE STRUCTURE ALUMINIUM NITRIDE BASED
COMPOSITE CERAMIC PRODUCE PRESSURE LESS
REACT SINTER

DERWENT-CLASS: L02 L03

CPI-CODES: L02-A04; L02-H02B2; L04-D09;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1998-138523